Ueber

4-Alkylthiosemicarbazide

und einige Condensationsprodukte derselben.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM 15. DECEMBER 1894

VON

Hans Hempel

aus Stralsund.

OPPONENTEN:

Herr cand. chem. Hugo Michaels.
„ cand. chem. Ernst Klamt.
„ cand. chem. Hans Imgart.

BERLIN

C. VOGTS BUCHDRUCKEREI (E. EBERING).

Linkstrasse 16.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0023

Seinem Onkel

Aurel Hempel

Oberlehrer der Physik und Mathematik

in Dankbarkeit gewidmet

vom

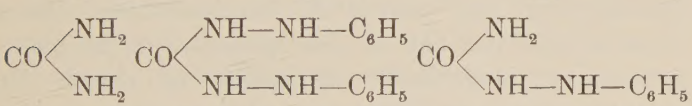
Verfasser.

Theoretischer Teil.

A. Untersuchungen in der Allylreihe.

Bei Gelegenheit der Entdeckung des Phenylhydrazins hat E. Fischer auch die Derivate desselben eingehend studiert. Er gelangte unter anderem zu zwei Körpern, welche sich vom Harnstoff dadurch ableiten, dass entweder beide Amidogruppen oder nur eine derselben durch den Phenylhydrazinrest C_6H_5NHNH ersetzt sind:

I II III



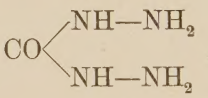
Harnstoff; Diphenylcarbazid; Phenylsemicarbazid.

Die entsprechenden Sulfoverbindungen sind gleichfalls von Fischer dargestellt worden.

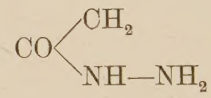
Als es dann Curtius vor wenigen Jahren glückte, das Hydrazin aufzufinden, wurden bald nachher auch harnstoffartige Derivate dieser Verbindung bekannt. Die Zahl derselben ist theoretisch eine grosse, da entweder eine oder beide Amidogruppen sich an der Harnstoffbildung beteiligen können und damit eine weitgehende Atomverkettung möglich gemacht wird. Von

den einfacheren Verbindungen dieser Art sind folgende denkbar:

I

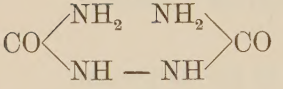


II

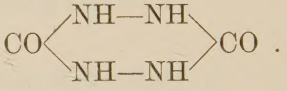


Carbazid Semicarbazid

III



IV



Hydrazodicarbonamid nicht bekannt.

Das Carbazid und das Semicarbazid, die Muttersubstanz der von Fischer dargestellten phenylierten Verbindungen sind beide in einer Anfang dieses Jahres erschienenen Arbeit von Curtius und Heidenreich[1] beschrieben worden. Sie wurden durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Kohlensäureamide oder Ester gewonnen. — Gleichzeitig veröffentlichte J. Thiele[2] eine Beschreibung von Salzen des Semicarbazids; dieses selbst scheint ihm nur in sehr geringen, nicht „analysenreinen“ Quantitäten vorgelegen zu haben. Er gelangte zu diesen Substanzen, indem er wässriges Hydrazinsulfat, Soda und Kaliumcyanat auf einander reagieren liess.

Das Hydrazodicarbonamid wurde von J. Thiele[3] im Jahre 1892 durch Kochen des aus dem Amidogu-

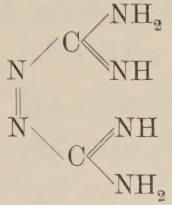
---

[1] Ber. d. deutsch. chem. G. XXVII, S. 56.

[2] Ibid. S. 31.

[3] Ann. d. chem. 270,7 und 271, 129.

anidinnitrats durch Oxydation gewonnenen Azodicarbonamidinnitrats:

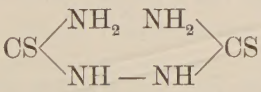


mit Wasser und darauf folgender Reduktion mit Schwefelwasserstoff, sowie einfacher durch Wechselwirkung zweier Moleküle Kaliumcyanat auf Hydrazinsulfat in der Wärme gewonnen.

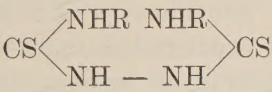
Ein Körper der Formel IV ist meines Wissens nicht bekannt.

Auch geschwefelte Harnstoffderivate des Hydrazins sind in den letzten Jahren mehrfach gewonnen worden.

Das Hydrazodithiocarbonamid:



erhielten Freund und Wischewiansky[1] durch Wechselwirkung von Hydrazinsulfat und Rhodankalium. Derivate der Verbindung von der Form:



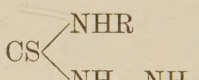
wurden von denselben Forschern[1] durch Addition von Senfölen an das Hydrazin in der Wärme gewonnen.

Lässt man diese Substanzen in berechneter Menge in der Kälte auf einander reagieren, so bilden

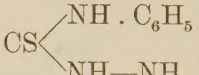
---

[1] Ber. d. deutsch. chem. G. XXVII, S. 2877 u. f.

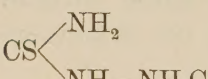
sich, wie Pulvermacher[1] zuerst gezeigt hat, alkylierte Derivate des Semicarbazides von der Formel:



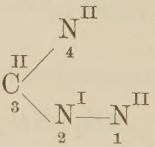
Der Körper:



ist isomer mit dem von Fischer dargestellten Semicarbazid:



— Pulvermacher schlägt zur Unterscheidung dieser Körper vor, von dem endständigen Stickstoffatom der Hydrazingruppe ausgehend, die Atome in folgender Weise zu numerieren:



Alsdann ist der von Fischer dargestellte Körper 1-Phenylthiosemicarbazid, der von Pulvermacher erhaltene aber: 4-Phenylthiosemicarbazid.

Während Pulvermacher die Reaktionen dieser Körperklasse in der Phenyl- und zum Teil auch in der Methylreihe studiert hat, habe ich auf seine Veranlassung gleichzeitig die analogen Versuche mit dem leicht zugänglichen 4-Allylthiosemicarbazid durchgeführt.

Wie das Phenylhydrazin und das Carbazid[2], so reagieren auch diese Semicarbazide ausserordentlich

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXVII, S. 2812.

[2] Curtius und Heidenreich, Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXVII S. 58..

leicht mit Aldehyden unter Bildung von Verbindungen der Formel:

$$CS\begin{cases}NH—C_3H_5\\NH—N=CHR.\end{cases}$$

Ausgeführt habe ich diese Reaktion mit Bittermandelöl, Salizyl-, Zimmt-, Nitrobenz-aldehyd. —

Während das „4-Phenylthiosemicarbazid" bei der Einwirkung von Ameisensäure sofort unter Austritt zweier Moleküle Wasser in eine Verbindung: $C_6H_5(C_2H_2N_3S)$ übergeht, vollzieht sich diese Reaktion in der Allylreihe in zwei Phasen:

$$\text{I.}\quad CS\begin{cases}NHC_3H_5\\NH\text{-}NH_2\end{cases} + CHOOH = H_2O + CS\begin{cases}NH\text{-}C_3H_5\\NH\text{-}NH\text{-}CHO\end{cases}$$

Aus dem so erhaltenen Formylkörper lassen sich unter Wasserabspaltung zwei isomere Derivate erhalten: Beim einfachen Erhitzen auf 120° bildet sich, neben einem nicht weiter untersuchten basischen Oel ein bei 111° schmelzender Körper, welcher sauren Charakter und die Zusammensetzung: $C_3H_5(C_2H_2N_3S)$ besitzt.

$$\text{IIa.}\quad CS\begin{cases}NHC_3H_5\\NH—NHCHO\end{cases} = H_2O + C_3H_5(C_2H_2N_3S).$$

Dieselbe Zusammensetzung zeigt eine bei 73° schmelzende Verbindung, deren Chlorhydrat beim Uebergiessen des Formylkörpers mit Acetylchlorid entsteht.

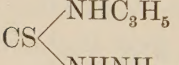
$$\text{IIb.}\quad CS\begin{cases}NHC_3H_5\\NHNHCHO\end{cases} + CH_3COCl =$$

$$CH_3COOH + C_3H_5(C_2H_2N_3S),HCl.$$

Dieses Isomere besitzt zum Unterschiede von dem ersten Körper ausgesprochen basische Eigenschaften, mit ihm ist vielleicht das vorher erwähnte

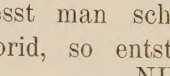
Oel identisch, welches aber, weil es nicht sorgfältig gereinigt wurde, nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. —

Ganz analoge Verbindungen lassen sich, vom Allylsulfosemicarbazid ausgehend, darstellen, wenn man anstatt der Formylgruppe den Rest einer andern organischen Säure einführt. — Behandelt man das Semicarbazid mit Benzoylchlorid, so entsteht zunächst die Verbindung:



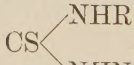
Dieser entzieht Acelylchlorid ein weiteres Molekül Wasser unter Bildung des Chlorides einer Base von der Zusammensetzung $C_3H_5(C_2HN_3S)C_6H_5$.

Uebergiesst man schliesslich das Semicarbazid mit Acetylchlorid, so entsteht, ohne dass sich das Zwischenprodukt:

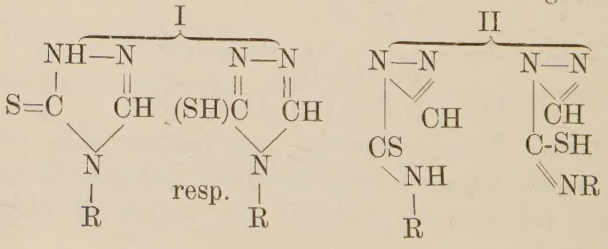


isolieren liesse, sofort das Salz einer Base von der empirischen Formel $C_3H_5(C_2HN_3S)CH_3$.

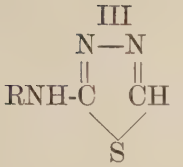
Was die Konstitution dieser Verbindungen anbetrifft, so ist zu berücksichtigen, dass, wenn Körper der Formel



ein Molekül Wasser verlieren, eine Ringschliessung vor sich gehen muss. Letztere kann in verschiedener Weise erfolgen:

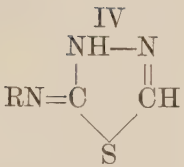


III



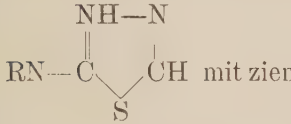
und schliesslich

IV



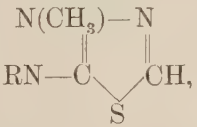
Die den beiden ersten Formeln entsprechenden Verbindungen werden voraussichtlich sauren Charakter haben, und wahrscheinlich besitzt die aus dem Formylderivat durch Erhitzen gewonnene Substanz vom Schmelzpunkt 111° eine Konstitution, welche durch eine dieser Formeln ausgedrückt wird; da aber weitere Untersuchungen noch ausstehen, muss diese Frage vorläufig unentschieden bleiben.

Besser untersucht sind die basischen Produkte, für welche durch ein eingehendes Studium die Formel:



mit ziemlicher Sicherheit bewiesen ist. —

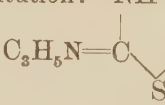
Durch Behandlung mit Jodmethyl liefern jene Basen Methylderivate

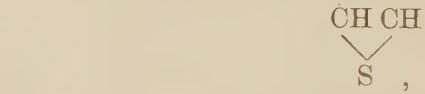


welche bei der Spaltung mit Salzsäure Methylamin geben. Man muss also annehmen, dass das primär zu erwartende Methylhydrazin eine weitere Zerlegung erlitten hat. Für das Vorhandensein einer Imidogruppe spricht ferner die Bildung von Mononitroso- und Monacetylderivaten.

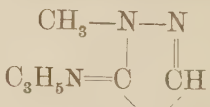
Dass der Schwefel an der Ringbildung beteiligt ist, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dass es trotz vielfacher Versuche[1] nicht gelang, denselben aus dem Körper herauszunehmen.

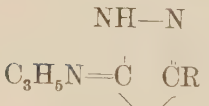
[1] Ber. d. deutsch chem. Ges. XXVII, 614.

Die mittels Ameisensäure gewonnene Base besässe demnach die Konstitution:  Was die

Benennung anbetrifft, so hat man sich zu erinnern, dass von M. Freund und seinen Schülern bereits vor längerer Zeit Derivate des Körpers: 

welchen sie Thiobiazol nannten, dargestellt worden sind. — Im Anschluss an diese Nomenklatur wäre die von mir gewonnene Base: Allylimidothiobiazolin zu benennen.

Von dieser Base sind zwei Reihen von alkylierten Derivaten denkbar, entweder wird das Wasserstoffatom der Imidgruppe ersetzt, oder die eingetretene Gruppe haftet am Kohlenstoffatom. — Ein Körper der ersten Art ist, wie schon gezeigt, leicht durch Einwirkung von Jodmethyl zu erhalten:  und als Allylimido-n-methylthiobiazolin zu bezeichnen. — Derivate, welche der zweiten Reihe angehören und demnach die Konstitution:



besitzen, entstehen, wie schon oben erwähnt, wenn man nicht Ameisensäure, sondern Benzoyl-

chlorid oder Acetylchlorid auf das Semicarbazid reagieren lässt. Sie sind: Allylimido-c-alkylthiobiazolin zu benennen.

Das in diesen Körpern noch enthaltene Imidwasserstoffatom ist sowohl durch die Methyl-, wie auch die Nitroso- und Acethylgruppe substituierbar.

II. Teil.

Untersuchungen in der Phenylreihe.

Der zweite Teil der Arbeit, welchen ich unter Anleitung von Dr. Freund ausgeführt habe, beschäftigt sich mit der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die alkylierten Semicarbazide und speciell auf das 4-Phenylthiosemicarbazid.

Dasselbe ist, ebenso wie die andern 4-Alkylsulfosemicarbazide, entgegen den in dem ersten Bericht[1] gemachten Angaben, eine Base. Die Lösung derselben in verdünnter Salzsäure giebt bei Behandlung mit Kaliumnitrit eine Verbindung der Formel

$$C_7H_6N_4S(A) : C_6H_5NHCSNHNH_2HCl + KNO_2 = KCl + C_6H_6(CHN_4S) + 2H_2N.$$

Wird dieser Körper, welcher in Soda in der Kälte garnicht, in Alkalien erst bei geringem Erwärmen, löslich ist, mit diesen Agentien in der Wärme behandelt, so entsteht eine klare Lösung, aus welcher durch Uebersättigen mit Mineralsäuren eine der vorigen isomere stark saure Verbindung (B) ausgefällt wird. Letztere geht beim Kochen mit verdünnter Salpeter-

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXVII, S. 616, 622 und 626.

säure in ein drittes Produkt derselben Zusammensetzung (C) über, welches dem zuerst gewonnenen Körper zwar sehr ähnlich, aber doch nicht mit ihm identisch ist.

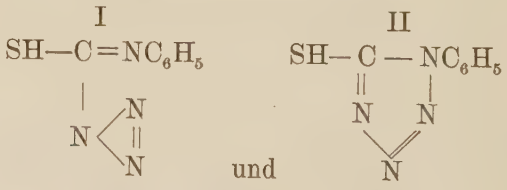
Von diesen Isomeren ist das zweite (B) am besten in Bezug auf seine Konstitution aufgeklärt. Seine stark sauren Eigenschaften verdankt es vornehmlich einer Mercaptogruppe, deren Anwesenheit auf zwei verschiedenen Wegen erwiesen werden konnte. Einmal spaltet die durch Methylierung gewonnene Verbindung, welche neutralen Charakter besitzt, bei der Digestion mit Salzsäure Mercaptan ab; und zweitens lässt sich die Sulfhydrylgruppe durch Oxydation in einen Sulfonsäurerest überführen.

$$C_6H_5(CN_4)SH \longrightarrow C_6H_5(CN_4)SO_3K$$

Als Nebenprodukt entsteht dabei die Verbindung: $C_6H_5(CN_4)—OH$, welche auch bei der Spaltung der Sulfonsäure mit Salzsäure unter Druck gewonnen wird.

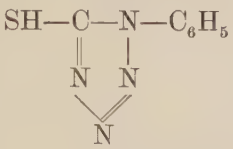
$$C_6H_5(CN_4)SO_3K + HCl = KCl + SO_2 + C_6H_5(CN_4)—OH.$$

Ist somit eine Sulfhydrylgruppe nachgewiesen, so bleiben nach der Entstehungsweise nur zwei Möglichkeiten für die Aufstellung einer Formel.

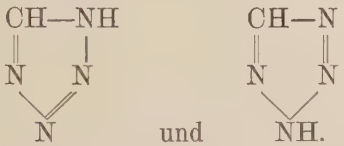


Nach I hätten wir es mit einem Derivate der Stickstoffwasserstoffsäure zu thun, und es wäre deshalb zu erwarten, dass dieselbe sich verhältnismässig leicht abspalten liesse. Demgegenüber hat aber keiner der angestellten Versuche jemals den geringsten Anhalt für die Anwesenheit der Gruppe (N_3^I) gegeben.

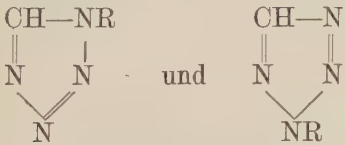
Aus diesem Grunde glaube ich annehmen zu dürfen, dass die Formel II:



den richtigen Ausdruck für die Konstitution des Isomeren B darstellt. — Alsdann gehört dasselbe in die durch die Arbeiten von Bladin[1], Lohsen[2] und Thiele[3] bekannt gewordene Klasse der Tetrazolverbindungen. Dieselben sind auf zwei Muttersubstanzen zurückzuführen:



Diese beiden Formen wären nach dem, was wir über derartige Verbindungen wissen, wahrscheinlich tautomer, während isomere Derivate von der Konstitution:



existieren müssten.

Eine einheitliche Bezeichnung der bisher bekannt gewordenen Körper fehlt noch und ich möchte deshalb vorschlagen, unter Beibehaltung des von Bladin eingeführten Namen Tetrazol die den Ring bildenden

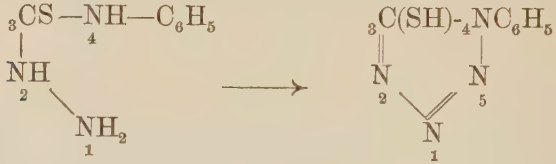
---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVIII 1544 und 2907; XVIIII 1598; XXV, 1411; vgl. auch: Andreocci, Acc. R. U. Degli studi di Roma Ist. chim. 1890/91 §469 und Bamberger Ber. d. d. chem. G. XXVI, 2385; Widmann Ber. XXVI, 2617.

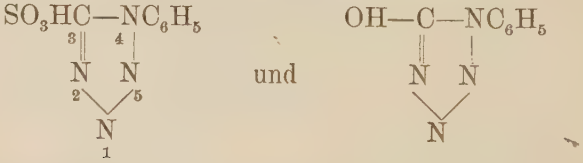
[2] Ann. d. Chem. 263, 73 u. f.

[3] Ibid. 270,10 u. f.

Atome in derselben Weise fortlaufend zu numerieren, wie das bei den Semicarbaziden geschehen ist und das neu eintretende Atom mit der Zahl 5 zu belegen.



Verbindung B wäre demnach:
4-Phenyl-3-mercaptotetrazol, die daraus erhaltenen Körper

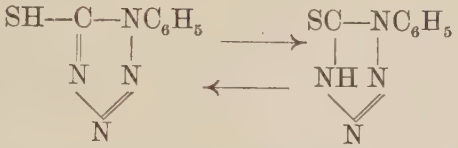


als 4-Phenyltetrazol-3-sulfonsäure resp. 4-Phenyl-3-oxytetrazol zu bezeichnen. — Diese Art der Zählung befindet sich in Uebereinstimmung mit derjenigen, welche Bamberger[1] zur Unterscheidung isomerer Triazolderivate gewählt hat. Die aus den früheren Untersuchungen bekannt gewordenen Abkömmlinge der Tetrazole sind demnach leicht zu benennen.

Das 4-Phenyl-3-mercaptotetrazol geht, wie bereits erwähnt, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure leicht in ein drittes Isomeres (C) über. Der so gebildete Körper löst sich in kalter Soda nicht auf, durch gelindes Erwärmen lässt sich zwar Lösung herbeiführen, auf Zusatz von Mineralsäuren fällt aber jetzt nicht mehr der Körper C, sondern wieder das 4-Phenyl-3-mercaptotetrazol aus. Freie Alkalien bewirken die Umlagerung schon in der Kälte und ebenso geht der Körper C durch Zusatz von ammoniakalischem

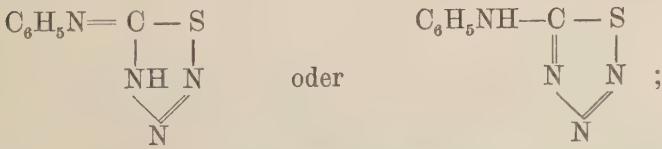
[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXVI, 2392.

Silbernitrat in das Silbersalz des Mercaptans über. Vgl. d.exp. Teil. Ich möchte daher die Beziehungen beider Substanzen durch folgende Formeln zum Ausdruck bringen:

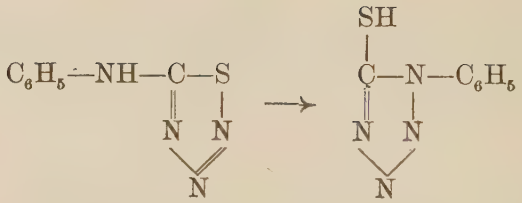


Während man meines Wissens bei geschwefelten Harnstoffen die beiden durch die Theorie vorgesehenen Formen bisher als gesonderte Isomeren niemals beobachtet hat, läge hier nach der von mir geltend gemachten Auffassung ein Beispiel vor, wonach Verbindungen, die man als tautomer zu betrachten gewohnt ist, in beiden Formen existieren können.

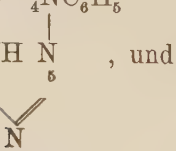
Der Uebergang des zunächst bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf das Semicarbazid gewonnenen Isomeren A in das Mercaptan B ist kein glatter. Bei Behandlung mit Natronlauge oder Soda wurde nur etwa 50% des letzteren gewonnen. Versuche, die beiden Verbindungen B und C in den Körper A zurückzuverwandeln, waren nicht von Erfolg begleitet. — Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass dieser ersten Verbindung eine Konstitution zukommt, welche erheblich von derjenigen der beiden anderen Isomeren abweicht. Vielleicht besitzt diese Verbindung die Formel:



dann würde bei der Behandlung mit Alkalien eine Umlagerung in folgender Weise sich vollziehen:



Der Körper giebt, wenn man seine alkoholische Lösung mit alkoholischem, amoniakalisch gemachten Silbernitrat zusammenbringt, sofort ein Salz. Behandelt man dieses mit Jodmethyl, so entsteht kein der Verbindung A entsprechendes Methylderivat, sondern es wird wiederum der Methylester des Mercaptans gebildet. Weitere Versuche haben gezeigt, dass unter diesen Bedingungen Verbindung A überhaupt kein eigenes Silbersalz zu bilden im Stande ist, sondern dabei sofort das Salz des 4-Phenyl-3-mercaptotetrazol liefert. Die durch Silbernitrat herbeigeführte Umlagerung von A in B geht so momentan und so glatt vor sich, dass man hierin einen Grund gegen die oben geäusserte Ansicht über die Konstitution dieses Isomeren A erblicken dürfte. — Dann aber liesse sich für dasselbe kaum eine andere Strukturformel aufstellen wie diejenige, welche vorhin für das dritte Isomere C in Anspruch genommen worden ist:



, und man müsste, um die Verschieden-

[1] heit von A und C zu erklären, zu stereochemischen Vorstellungen seine Zuflucht nehmen. Die beiden in jener Formel enthaltenen Stickstoffatome (2 und 4), welche noch Substituenten besitzen, verhalten sich dadurch, dass sie einem Ringsysteme an-

gehören, ebenso als wenn sie doppelt gebunden wären. Es muss demnach für jene Formel eine Cis- und eine Transform existieren können, wie solche bei direkter doppelter Bindung neuerdings von Hantzsch[1] für verschiedene Substanzen nachgewiesen worden ist.

In der Methyl- und Allylreihe entsteht durch Kaliumnitrit keine oder nur eine unvollkommene Abscheidung, doch können der wässrigen Flüssigkeit durch Aether die Reaktionsprodukte entzogen werden. Eine Untersuchung derselben ist bisher nicht vorgenommen.

Experimenteller Teil.

A. Untersuchungen in der Allylreihe.

4-Allylthiosemicarbazid: $CS\begin{cases}NHC_3H_5\\NHNH_2\end{cases}$.

In eine durch Eiswasser gekühlte alkoholische Lösung von Hydrazinhydrat[2] (7 gr desselben in 15 bis 20 ccm Alkohol) wurde in Alkohol gelöstes Senföl (c. 9 gr) unter Umschütteln allmälig eingetragen. Nach etwa $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde wurde von den Krystallen abfiltriert und dieselben mit Aether gewaschen. Das Filtrat, welches alkalisch reagiert und nach Senföl richt, scheidet bei längerem Stehen ziemlich hoch schmelzende Krystalle ab, die nicht weiter untersucht worden sind. —

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXVII, 1857. vgl. auch Hantzsch u. Werner, Ber. XXIII, 11; Hantzsch, Ber. XXIV 36 u. f. S.; Ber. XXIV, 4018, Ber. XXV, 707; ferner Miller, Ber. XXV, 2024 u. Ber. XXVII, 1297.

[2] Dasselbe wurde nach der von Fischer und Hunsalz, Ber. d. deutsch. chem. G. XXVII, 178 angegebenen Methode gewonnen und durch Fraktionieren gereinigt.

Trotzdem ist die Ausbeute (c. 9 gr.) eine gute, wenn der Berechnung das verbrauchte Senföl zu Grunde gelegt wird.

$NH_2\text{-}NH_2, H_2O + C_3H_5NCS = NH_2NH\text{-}CSNHC_3H_5 + H_2O$.

Bei Anwendung gleicher Moleküle beider Substanzen enthält das Präparat Nebenprodukte, welche sich sehr schwer entfernen lassen; denn nach fünfmaligem Umkrystallisieren eines solchen, anfänglich bei 83° schmelzenden Präparates, war der Schmelzpunkt erst auf 93° gestiegen. Bei Benutzung von nur 70% der berechneten Senfölmenge wurde dagegen ein Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren konstant bei 98—99° C lag.

4-Allylthiosemicarbazid krystallisiert in derben Nadeln, dieselben sind in siedendem Alkohol leicht löslich und werden daraus am besten unter Zusatz von Aether umkrystallisiert. Sie lösen sich ferner in siedendem Chloroform, viel kaltem Alkohol, nicht dagegen in Aether. Auch Wasser löst sie in der Kälte nicht; werden sie in demselben durch Erhitzen gelöst, so findet beim Erkalten kein Auskrystallisieren statt. Ob eine Veränderung des Körpers dabei vor sich gegangen ist, wurde nicht weiter untersucht.

0,1974 gr Subst. gaben 0,2677 gr CO_2 u. 0,1270 gr H_2O.
0,1032 „ „ „ 0,1872 gr $BaSO_4$.
0,1336 „ „ „ bei $754^1/_2$ mm B. u. 16° C: $37^1/_4$ ccm N.

Berechnet wurde für die Formel: $C_4H_9N_3S$:

Gef.:		Berechnet.:	
C:	36,99 %	C:	36,64 %;
H:	7,15 %	H:	6,87 %;
N:	32,27 %	N:	32,06 %;
S:	23,99 %.	S:	24,43 %.

Zur Darstellung grösserer Mengen des Semicarbazides ist es nicht nötig, das zunächst gewonnene wässrige und unreine Hydrazinhydrat (s. o.) zu frak-

tionieren. Man giebt vielmehr alsdann soviel Alkohol hinzu, dass bei der Zugabe der alkoholischen Lösung von Senföl letzteres nicht ausgefällt wird, und prüft von Zeit zu Zeit, ob durch weiteren Zusatz von Senföl noch Krystallabscheidung erfolgt.

4-Allylthiosemicarbazid ist eine Base; aus der Lösung in verdünnter Salzsäure wird durch Zusatz von koncentrierter Salzsäure das Chlorhydrat krystallinisch ausgefällt.

In kalter Natronlauge nur schlecht löslich.

Stereosiomerie konnte nicht beobachtet werden. Reines wie unreines Produkt zeigten nach dem Erhitzen auf 140° den früher beobachteten Schmelzpunkt (98—99° resp. 94—95°).

Kondensationsprodukte des 4-Allylthiosemicarbazid mit Aldehyden.

1. Benzalverbindung: $CS\langle^{NH-C_3H_5}_{NH-N=CH-C_6H_5}$

Zu der koncentrierten alkoholischen Lösung des Ausgangsmaterials wurde die berechnete Menge Bittermandelöl gegeben und die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang unter Rückfluss im Sieden erhalten. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei, der abfiltriert und mit verdünntem Alkohol gewaschen wird. Weisse seideglänzende verfilzte Nadeln, welche in Alkohol in der Kälte wenig, in der Hitze leicht, sowie auch in siedendem Wasser leicht löslich sind; aus letzterem scheiden sie sich beim Erkalten sofort ab. Am bequemsten liessen sie sich durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol reinigen. — Schmelzpunkt 124—125° C.

0,1587 gr Subst. gaben 0,3510 gr CO_2 u. 0,0863 gr H_2O.
0,1379 „ „ „ 0,1408 gr $BaSO_4$.
0,1929 „ „ „ bei 753 mm B. u. 17°C: 32,2 ccm N.

Demnach gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3S$:
C: 60,32 %;	C: 60,27 %;
H: 6,04 %;	H: 5,94 %;
N: 19,19 %;	N: 19,18 %;
S: 14,04 %.	S: 14,61 %.

2. Salicylalverbindung: $CS\begin{matrix}NHC_3H_5\\ NH\text{-}N{=}CH\text{-}C_6H_4OH.\end{matrix}$

Darstellung analog der vorigen, nur suchte ich möglichst wenig Alkohol zu verwenden. Das Produkt ist in Methylalkohol in der Kälte löslich und wird durch Aether nicht abgeschieden. Umkrystallisiert aus Benzol bildet dasselbe ebenfalls weisse feine Nadeln; die auf der Filterplatte gesammelten Krystalle hatten das Aussehen eines seideglänzenden Gewebes. Schmelzpunkt: 149 –150° (Geringe Verunreinigung beeinflusst denselben stark).

0,1388 gr Subst. gaben bei 752 mm B. u. 14° C: 21,3 ccm N.

Demnach gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3SO$:
N: 17,84 %.	N: 17,87 %.

3. Cinnamylidenverbindung:

$$CS\begin{matrix}NH{-}C_3H_5\\ NH{-}N{=}CH.CH{:}CH.C_6H_5\end{matrix}$$

Bildung wie bei 1. Ist in Alkohol nur bei der Siedetemperatur etwas leichter löslich und wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. In Benzol in der Kälte löslich. Schmelzpunkt 165—166°. Auch diese Verbindung krystallisiert in feinen verfilzten weissen Nadeln, die sich indess an der Luft bald gelblich färben.

0,1736 gr Subst. gaben bei 18° C u. 761 mm B.: 25,9 ccm N.

Demnach gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{15}N_3S$:
N: 16,99 %.	N: 17,14 %.

4. m-Nitrobenzalvbdg. $CS\begin{matrix}NHC_3H_5\\NH-N=CH-C_6H_4-NO_2\end{matrix}$

Zu der alkoholischen Lösung des Ausgangsmaterials wurde der Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung hinzugefügt und dann wie stets verfahren. Die Verbindung ist in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Wasser schwer löslich und wurde durch Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt. Gelbe, glänzende, filzige Nadeln.

0,1815 gr Subst. gaben bei 767,5 mm B. und 18° C: 32,7 ccm N.

Demnach gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_4SO_2$:
N: 21,10 %.	N: 21,21 %.

Allylimidothiobiazolin und Derivate desselben.

Einwirkung von Ameisensäure auf das 4-Allylthiosemicarbazid.

Erhitzt man einen Brei des Semicarbazides und etwas überschüssiger Ameisensäure im Oelbad, so ist der Brei bereits bei c. 100° (gef.: 98, 101 u. 103°) in eine Flüssigkeit umgewandelt. Die klare Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher nach sorgfältigem Waschen mit Aether aus Methylalkohol umkrystallisirt wurde. Derbe sechsseitige bis 2 mm breite Tafeln vom Schmelzpunkt 128—129°; ist in Wasser löslich, jedoch in heissem beträchtlich mehr als in kaltem, so dass die siedend gesättigte Lösung beim Erhalten auskrystallisiert; in Alkohol sehr leicht löslich.

Die Analyse führte zu der Formel: $CS\begin{cases} NHC_3H_5 \\ NH—NH—CHO. \end{cases}$

0,1672 gr Subst. gaben 0,2474 gr $BaSO_4$.
0,2138 „ „ „ 0,2986 „ CO_2 und 0,1116 gr H_2O.
0,1500 „ „ „ bei $754^1/_2$ mm B. u. 14° C: 34 ccm N.

Demnach gefunden:	Berechnet für $C_5H_9N_3SO$:
C: 38,08 %;	C: 37,74 %;
H: 5,80 %;	H: 5,66 %;
N: 26,47 %;	N: 26,42 %;
S: 20,06 %;	S: 20,13 %.

Durch Kochen mit Natronlauge tritt starker Geruch nach Senföl und Isonitril auf; wird das Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure übersättigt, so gehen beim Destillieren kleinere Mengen von Ameisensäure über.

Saure Verbindung: $C_3H_5(C_2H_2N_3S)=SH-\overset{\overset{\displaystyle N}{\|}}{C}\underset{\underset{\displaystyle N—C_3H_5}{\diagdown\diagup}}{\overset{\overset{\displaystyle N}{\|}}{C}H}$ (?)

Längere Zeit (8—9 Stunden) auf 100° erwärmt oder schneller beim Erhitzen auf 120° (c. 3 Stunden) zersetzt sich der Formylkörper unter Wasserabgabe. Aus dem Restprodukt konnte ein Körper, welcher nach dem Umkrystallisieren bei 112° schmolz, gewonnen werden. — Es wurde in vier Parallelversuchen ein Gemisch von 6 gr Sulfosemicarbazid und etwas überschüssiger Ameisensäure $4^1/_2$ Stunde lang auf 120° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde nur sehr wenig Wasser zu der Masse gegeben und diese durch Zerdrücken in innige Berührung mit demselben gebracht. Beim Absaugen hinterblieb auf der Filterplatte eine feste Krystallmasse (je c. 3,6 gr). — Das Filtrat wurde mit Salzsäure übersättigt, stark eingeengt, wobei noch kleine Mengen desselben Körpers auskrystalli-

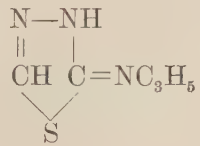
sierten. Aus dem Rückstand scheidet Natronlauge ein Oel ab. — Die so gewonnene saure Verbindung ist umkrystallisierbar aus wenig Wasser, aus Benzol, aus Aether; schon in der Kälte löslich in gewöhnlichem Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, Chloroform, Aceton, schwer löslich, selbst beim Erhitzen, in Ligroin. Schmelzpunkt c. 111°. — Ein ganz reines Präparat ist ziemlich schwer zu erhalten.

0,1781 gr Subst. gaben 0,2775 gr CO_2 und 0,0810 gr H_2O.
0,1333 „ „ „ 0,2168 gr $BaSO_4$.
0,1199 „ „ „ bei 763 mm B.u. 12° C : 29,8 ccm N.

Demnach gefunden:	Berechnet auf $C_5H_7N_4S$
C : 42,50 %;	C : 42,55 %;
H : 5,05 %;	H : 4,97 %;
N : 29,62 %;	N : 29,79 %;
S : 22,41 %.	S : 22,69 %.

In koncentrierter Natronlauge gelöst, wird die Säure durch nicht zu verdünnte Mineralsäuren wieder unverändert abgeschieden. Auch Soda löst den Körper bei geringem Erwärmen. — Die Substanz wurde 3—4 Stunden mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, doch konnte ein Methylderivat so nicht erhalten werden. Abänderungen dieses Versuches, sowie weitere Reaktionen wurden bisher nicht unternommen.

Allylimidothiobiazolin:



Die Formylverbindung wurde mit einem geringen Ueberschuss von Acetylchlorid nur wenig auf dem Wasserbade erwärmt, die beginnende Reaktion durch

sofortiges Kühlen gemildert und schliesslich noch etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Das so gewonnene Produkt, das Chlorhydrat des Allylimidothiobiazolin, wurde mit Wasser aufgenommen, auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand in Alkohol gelöst und durch Aether gefällt. Löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Schmelzpunkt 128—129°.

0,2143 gr Substanz gaben 0,1730 gr AgCl.
0,1864 „ „ „ 0,2423 „ $BaSO_4$.

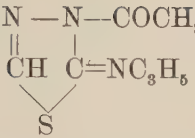
Demnach gefunden:	Berechnet für $C_5H_7N_3S,HCl$:
Cl: 20,03 %;	Cl: 20,00 %;
S: 17,85 %.	S: 18,03 %.

Aus dem Chlorhydrat wird die Base durch concentrierte Natronlauge zunächst als Oel abgeschieden, welche man ausäthern kann. Beim Verdunsten des Aethers im Vakuum erhält man die Base als feste Krystallmasse, dieselbe ist jetzt nicht mehr in Aether löslich. Die Base ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus heissem Aether wurde sie in Krystallchen vom Schmelzpunkt 73° erhalten.

0,2371 gr Subst. gaben 0,3720 gr CO_2 und 0.1113 gr H_2O.
0,1518 „ „ „ bei 758 mm B. u. $19^1/_2{}^0$ C: 39,4 ccm N.

Demnach gefunden:	Berechnet für $C_5H_7N_3S$:
C: 42,83 %;	C: 42,55 %;
H: 5,21 %;	H: 4,97 %;
N: 29,71 %.	N: 29,79 %.

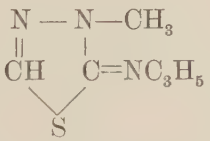
Die Base bildet ein schön krystallisierendes Pikrat, ihre Nitrosoverbindung ist eine in Aether lösliche Flüssigkeit, welche selbst bei mehrwöchentlichem Aufenthalt im Vakuum nicht in den festen Zustand überging.

Acetylderivat: 

Erhitzt man die Base $^1/_4$Stunde mit wenig mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid und dunstet dann auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt ein Oel, das beim Erkalten vollständig erstarrt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Ligroin. Die Reindarstellung ist wegen des verhältnismässig niedrigen Schmelzpunktes mit Schwierigkeiten verknüpft. Am zweckmässigsten erwies sich Lösen in Benzol bei geringer Erwärmung und Zusatz von schwach erhitztem Ligroin. So erhielt ich es in Blättchen vom Schmelzpunkt 59°.

0,1819 gr Subst. gaben bei 772 mm B. u. 14°C: 35,2 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_9N_3SO$:
N: 23,13 %	N: 22,95 %.

Allylimido-n-methyl-thiobiazolin: 

Das Thiobiazolin wurde mit der berechneten Menge Jodmethyl drei Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erwärmt und der Rohrinhalt, welcher aus einer rötlich gefärbten Krystallmasse bestand, zerkleinert und auf einem Saugfilter mit Aether gewaschen. Das auf dem Filter bleibende Krystallpulver bildete, durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt, prismatische Stäbchen, die bei 176—177° schmolzen. — Die Analysen zeigten, dass in der Substanz das Jodhydrat der erwarteten methylierten Base vorlag.

0,1882 gr Subst. gaben 0,1562 gr AgJ

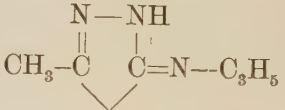
0,1915 „ „ „ bei 748 mm B. u. 16° C: 25,1 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_9N_3S,HJ$:
N: 15,03 %;	N: 14,84 %;
J: 45,09 %.	J: 44,87 %.

Durch Natronlauge wird die zugehörige Base als ein Oel abgeschieden, welches nicht in den festen Zustand übergeführt werden konnte.

3 gr des Jodhydrates wurden mit 15 ccm rauchender Salzsäure c. 6 Stunden auf 180° erwärmt, der Rohrinhalt nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert und eingedampft. Der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit starker Natronlauge übersättigt und auf 30° erwärmt. Es wurde so etwas Methylamin gewonnen.

Allylimido-c-methyl-thiobiazolin:



Das Thiosemicarbazid geht durch Erhitzen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade in das salzsaure Salz obiger Base über. Das Reaktionsprodukt wird zweckmässig zur Zerstörung des Acetytchlorids unter Kühlung mit Wasser behandelt, die wässrige Lösung eingedampft und der Rückstand aus wenig Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisiert. Weniger geeignet für die Gewinnung eines reinen Körpers erwies sich das bequemere Auswaschen des Reaktionspruduktes mittelst Aether. Die Ausbeute ist gut. — In Wasser ziemlich leicht löslich, doch etwas weniger als die bisher beschriebenen Salze. Schmelzpunkt 172—173°.

0,1991 gr Subst. gaben bei 20° C. u. 758 1/2 mm B.: 38,2 ccm N.

Gefunden:	Berechnet auf: $C_6H_9N_3S,HCl$:
N: 21,90 %.	N: 21,93 %.

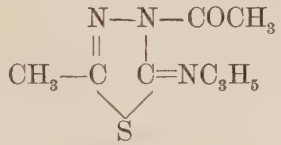
Durch vorsichtiges Zutropfen von Natronlauge zur gut gekühlten wässrigen Lösung wird die Base in kleinen Blättchen erhalten, welche sich aus Wasser umkrystallisieren lassen. Im Alkohol und Aether ist die Base löslich, nicht in Ligroin, welches die ätherische, nicht aber die alkoholische Lösung fällt.

0,2012 gr Substanz gaben 0,3412 gr CO_2 u. 0,1038 gr H_2O.
0,1986 „ „ „ bei 21° u. 754 mm B.: 47,8 ccm N.

Demnach gefunden:	Berechnet für $C_6H_9N_3S$:
C : 46,25 %;	C : 46,45 %;
H : 5,73 %;	H : 5,81 %;
N : 27,18 %.	N : 27,10 %.

Die Base bildet wie ihre Stammsubstanz ein festes Pikrat und gab ein öliges Nitrosoderivat.

Acetylderivat:

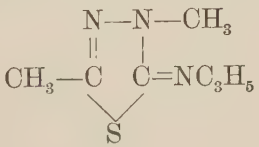


Das Acetylderivat wurde in derselben Weise dargestellt, wie das der nicht methylierten Base und auch die Reinigung durch Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Aether erreicht. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 77—78° C.

0,2124 gr Subst. ga. bei 767 mm B. u. 16½° C: 39,2 ccm N.

Demnach gefunden:	Berechnet für $C_8H_{11}N_3SO$:
N : 21,62 %.	N : 21,32 %.

Allylimido-c-methyl-n-methylthiobiazolin:



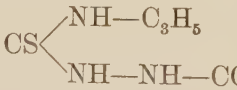
Das Jodhydrat dieser vollständig methylierten Base wird durch mehrstündige Digestion des Allylimido-c-methylthiobiazolin mit Jodmethyl bei 100° erhalten. Das vom überschüssigen Jodmethyl befreite Reaktionsprodukt wurde in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Schmelzpunkt 115—116° C.

0,1872 gr Subst. gaben 0,1959 gr CO_2 u. 0,0714 gr H_2O.
0,2020 „ „ „ bei 18° C. u. 740 mm B. : 25,9 ccm N.

Demnach gefunden:	Berechnet für $C_7H_{11}N_3S$, HJ:
C : 28,54 %;	C : 28,28 %;
H : 4,24 %;	H : 4,04 %;
N : 14,41 %.	N : 14,14 %.

Die aus dem Jodhydrat ausgeschiedene Base wird nur sehr schwer fest; auf ihre Reindarstellung musste verzichtet werden.

1-Benzoyl-4-Allylsulfosemicarbazid:

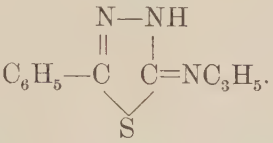


Versetzt man eine Lösung des 4-Allylthiosemicarbazid in Choroform mit Benzoylchlorid, so scheidet sich unter Salzsäureentwickelung das Benzoylderivat in guter Ausbeute aus. Die schon in der Kälte eintretende Reaktion wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt, die Krystallmasse nach dem Abfiltrieren mit Chloroform gewaschen. Der Körper kann aus Wasser umkrystallisiert werden, er bildet dann weisse Nadeln vom Schmelzpunke 171° C. — Die Analysen führten zu der obigen Formel $C_{11}H_{13}N_3SO$.

0,1878 gr Subst. gab. bei 748½ mm B. u. 16° C: 28,6 ccm N.
0,1952 „ „ „ 0,4042 gr CO_2 u. 0,1042 gr H_2O.
0,1787 „ „ „ 0,1762 gr $BaSO_4$.

Demnach gefunden:	Berechnet:
C : 56,47 %;	C : 56,17 %;
H : 5,93 %;	H : 5,53 %;
N : 18,01 %;	N : 17,87 %;
S : 13,54 %.	S : 13,61 %.

Allylimido-c-phenylthiobiazolin:



Wird die eben beschriebene Verbindung mit etwas überschüssigem Acetylchlorid übergossen, so tritt alsbald eine heftige Reaktion ein, die zuerst durch Kühlung gemildert und dann durch Erwärmen zu Ende geführt wird. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser einige Male eingedampft und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisiert. Eine geringe Menge Säure, vor allem Essigsäure, genügt, die Verbindung auch in der Kälte zu lösen. Büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 113°.

0,1457 gr Subst. gab. bei 759 mm B. u. $16^1/_2{}^0$ C: 20,8 ccm N.

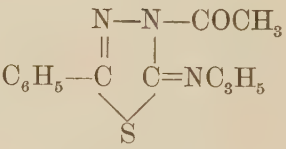
Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{11}N_3S$,HCl:
N = 16,61 %.	N = 16,57 %.

Zur Gewinnung der freien Base wurde das Chlorhydrat mit Natronlauge versetzt. Die Abscheidung erfolgt sofort in festem Zustande: zur Reinigung wurde die Base mit Aether ausgezogen und nach dem Verdunsten des Aethers aus Wasser umkrystallisiert. — Dem Wasser wurden nur wenige Tropfen Alkohol hinzugegeben. — Stabförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 115°.

0,1990 gr Subst. gaben 0,4434 gr CO_2 u. 0,0963 gr H_2O.
0,2104 „ „ „ bei 18°C u. 760 mm B.: 35,5 ccm N.

Demnach gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{21}N_3S$
C: 60,77 %;	C: 60,83 %;
H: 5,38 %;	H: 5,07 %;
N: 19,49 %.	N: 19,35 %.

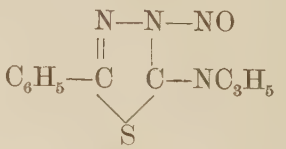
Das Acetylderivat:



Das Acetylderivat dieser Base wurde ganz analog den beiden oben beschriebenen mit Hülfe von Essig-Säureanhydrid dargestellt und auch entsprechend gereinigt. Es scheidet sich schon in der Wärme fest ab und bildet Säulen vom Schmelzpunkt 123—124° C.
0,2079 gr Subst. gab. bei 759 mm B. u. $16^1/_4$ C : 29 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3SO$:
N : 16,23 %.	N : 16,22 %.

Nitrosoderivat:



Das salzsaure Salz der Base wurde in kalter wässriger Lösung mit Kaliumnitrit versetzt, und die sich ausscheidende Nitrosoverbindung durch Ausäthern isoliert. — Löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Ligroin und Alkohol, nicht löslich in Wasser. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet der Körper hexagonale Krystalle vom Schmelzpunkt 95°.
0,1904 gr Subst. gaben bei 18° u. 759 mm B. : 37,3 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4SO$:
N : 22,60%:	N : 22,76 %.

B. Untersuchungen in der Phenylreihe.

Verbindung „A.“ C_6H_5 (CHN_4S).

Das von Pulvermacher entdeckte und näher beschriebene 4-Phenylthiosemicarbazid ist eine Base. Wird dieselbe mit mässig verdünnter Salzsäure begossen und schwach erwärmt, so geht sie, ohne sich zu lösen, zum grössten Teil in das Chlorhydrat über. Zur Reinigung wurde die zerdrückte Masse mit Wasser schwach erwärmt, vom Rückstand abfiltriert und letzterer noch mehrmals in gleicher Weise behandelt, bis fast alles in Lösung gegangen war. Durch Zusatz von sehr koncentrierter Salzsäure zu dieser Lösung schied sich das Chlorhydrat in derben Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 169° zeigen. In reinem Wasser nicht löslich genügt Zusatz weniger Tropfen Salzsäure zur Lösung. In Alkohol sehr leicht löslich, kann das Chlorhydrat durch grossen Ueberschuss von Benzol aus der alkoholischen Lösung ausgeschieden werden.

Das Chlorid wurde in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, mit Eis gekühlt und dazu eine gleichfalls gekühlte Kaliumnitritlösung allmälig zugegeben. Sofort bildet sich ein weisser, dicker, käsig-flockiger Niederschlag, der die Neigung besitzt, sich bei Belichtung stark zu röten oder zu bräunen. Bei kurzem Stehen im Dunkeln sammelt sich der Niederschlag teils am Boden, teils an der Oberfläche der Flüssigkeit. Er wurde alsdann abgesogen und mit Wasser gewaschen. Wird die Herstellung des Körpers ohne zu kühlen ausgeführt, so finden Nebenreaktionen statt, welche die sonst ziemlich gute Ausbeute verschlechtern. — Der Körper ist in Wasser nicht, in siedendem Alkohol mässig löslich und scheidet sich daraus in derben Nadeln ab, welche sich bei 142—145° C, je nach der Schnelligkeit des Erwärmens, sehr heftig versetzen. —

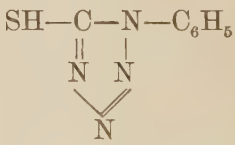
Selbst das reine Material ist lichtempfindlich; 3—4 Stunden dem Sonnenlicht ausgesetzt, war ein völlig weisses Präparat über die ganze Oberfläche stark gebräunt. — In Aether beim Erwärmen ziemlich leicht löslich.

0,1962 gr Subst. gaben 0,3140 gr CO_2 u. 0,0669 gr H_2O.
0,2006 „ „ „ 0,2636 gr $BaSO_4$.
0,1847 „ „ „ bei $18^1/_2{}^0$C u. 760 mm B.: 48,9 ccm N.

Demnach gefunden:	Berechnet für $C_7H_6N_4S$:
C : 47,40 %;	C : 47,19 %;
H : 3,79 %;	H : 3,37 %;
N : 30,99 %;	N : 31,46 %;
S : 18,04 %.	S : 17,98 %.

In Soda ist der Körper in der Kälte oder bei geringem Erwärmen nicht löslich. In Natronlauge löst er sich bei schwachem Erwärmen; war die Temperatur nicht zu hoch gestiegen, so scheiden ihn Säuren aus der alkalischen Lösung unverändert ab.

4-Phenyl-3-mercaptotetrazol (Verbindung B)



Digeriert man die Verbindung A etwa $^1/_2$ Stunde mit Natronlauge bei 50—60°, oder kocht mit Soda bis Lösung eingetreten ist, so fällt beim Uebersättigen mit Säuren ein neues isomeres Produkt aus. Zur Herstellung desselben in grösserem Massstabe wurde stets die Digestion mit Soda angewandt und so lange gekocht, bis fast völlige Lösung erreicht war. Das Ungelöstbleibende ist Diphenylsulfoharnstoff, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in den charakteristischen Blättchen vom Schmelzpunkt 150°

erhalten wurde. Bei der Digestion macht sich nämlich Entwicklung von Senföl bemerkbar, neben welchem gleichzeitig, wie aus dem Geruch zu erkennen ist, Anilin auftritt. Beide vereinigen sich bei fortgesetzter Digestion zu Diphenylsulfoharnstoff. Beim Uebersättigen des kalten Filtrats tritt Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein und es scheidet sich ein Isomeres B ab, von welchem etwa 50% des Ausgangsmaterials gewonnen wurden.

Das so gewonnene 4-Phenyl-3-mercaptotetrazol ist in siedendem Wasser ziemlich leicht, in kochendem Alkohol sehr leicht löslich, in der Kälte weniger, in Aether auch in der Kälte sehr leicht löslich; die Verbindung bildete, aus Wasser, dem einige Tropfen Alkohol zugesetzt wurden, umkrystallisiert, feine, sich verfilzende Nadeln; dieselben zersetzen sich bei 147 bis 150°.

0,1944 g Subst. gaben 0,3667 g CO_2 u. 0,0651 g H_2O.
0,2057 „ „ „ 0,2663 g $BaSO_4$.
0,1746 „ „ „ bei 755½mm B. u. 19° C: 47,6 ccm N.

Demnach gefunden:	Berechnet für $C_7H_6N_4S$:
C: 47,20 %;	C: 47,19 %;
H: 3,72 %;	H: 3,37 %;
N: 31,15 %;	N: 31,46 %;
S: 17,78 %.	S: 17,78%.

Diese Verbindung B ist schon in der Kälte in Soda und Natronlauge leicht löslich. Durch Kochen mit Natronlauge wird sie nicht zersetzt, wohl aber durch geschmolzenes Alkali unter Auftreten unangenehmen Geruches. Die alkalische Lösung wird durch Säuren wieder gefällt.

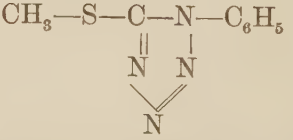
Die alkoholische Lösung des Mercaptans wurde mit einer durch Ammoniak alkalisch gemachten alkoho-

lischen Lösung von Silbernitrat versetzt. Sofort scheidet sich ein weisser, bei Belichtung sich leicht bräunender Niederschlag ab, der filtriert und gut mit Alkohol gewaschen wurde. Da ein Lösungsmittel für denselben nicht gefunden wurde, musste dieses Rohprodukt zur Analyse verwandt werden. — Bei 215° C trat eine explosionsartige Zersetzung des Silbersalzes ein.

0,2823 gr Subst. gaben 0,1066 gr Silber.

Demnach gefunden: Ag: 37,76 %. Berechnet für $C_7H_5N_4SAg$: Ag: 37,68 %.

Methylderivat:



Das so eben beschriebene Silbersalz wurde mit der berechneten Menge Jodmethyl und mit absolutem Aether als Lösungsmittel 3—4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Von dem abgeschiedenen Jodsilber wurde abfiltriert und der Aether langsam verdunstet. Es schieden sich jodkaliumähnliche Krystalle vom Schmelzpunkt 84° aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildete das so erhaltene Methylderivat Blättchen.

Andererseits wurden gleiche Moleküle von der Verbindung B von Natrium und von Jodmethyl abgewogen, zunächst das Natrium in absolutem Alkohol gelöst, dann die Substanz und schliesslich das Jodmethyl zugesetzt und unter Rückfluss eine halbe Stunde erwärmt. Der beim Eindampfen auf dem Wasserbade bleibende Rückstand wurde mit Wasser behandelt und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des letzteren hinterblieben wieder jodkalium-

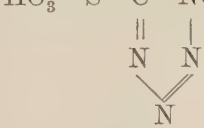
ähnliche Krystalle, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Blättchen vom Schmelzpunkt 84° bildeten. Die auf diesen beiden verschiedenen Wegen erhaltenen Methylderivate waren also identisch.

0,1841 gr Subst. gaben 0,3402 gr CO_2 u. 0,0708 gr H_2O.
0,1741 „ „ „ bei 20°C u. 751 mm B.: 44,9 ccm N.

Demnach gefunden:	Berechnet für $C_8H_8N_4S$:
C: 50,39 %;	C: 50,00 %;
H: 4,27 %;	H: 4,17 %;
N: 29,15 %.	N: 29,16 %.

Dies Methylderivat des 4-Phenyl-3-mercaptotetrazol wurde der Spaltung mit rauchender Salzsäure ausgesetzt. Nach 3—4stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° war dieselbe noch nicht eingetreten, wohl aber als darauf eine gleiche Zeit auf 120—140° erhitzt wurde. Beim Oeffnen des Rohres war der Geruch nach Mercaptan sehr heftig. Nach dem Eindampfen des Rohrinhaltes auf dem Wasserbade trat beim Uebersättigen mit Soda Anilingeruch auf: die leicht erklärliche Gegenwart des Anilins wurde auch durch die Chlorkalkprobe erwiesen.

4-Phenyltetrazol-3-sulfonsäure:



Verbindung B wurde in viel Wasser mittels der gerade hinreichenden Menge Pottasche gelöst und allmälig, unter geringer Kühlung, $2^1/_2$ procentige Kaliumpermanganatlösung so lange hinzugegeben, bis eine Probe ein rötlich gefärbtes Filtrat lieferte. Es wurde mit etwas schwefliger Säure das überschüssige Per-

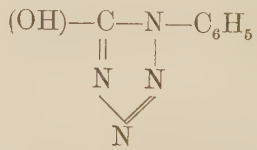
manganat zerstört und filtriert. Nach dem Eindampfen des Filtrates wurde der Rückstand mit siedendem Alkohol aufgenommen, nochmals eingedampft, der durch abermaliges Behandeln mit siedendem Alkohol erhaltene Auszug auf ein passendes Volum eingeengt und der Krystallisation überlassen. Es schied sich das Kaliumsalz der 4-Phenyltetrazol-3-sulfonsäure aus, welches aus Alkohol umkrystallisiert bei 242° schmolz.

0,2208 gr Subst. gab. 0,2588 gr CO_2 u. 0,0434 gr H_2O.
0,2007 „ „ „ 0,1778 gr $BaSO_4$.
0,1768 „ „ „ 0,0588 gr K_2SO_4.
0,2026 „ „ „ 37,6 ccm N bei 761 mm B. u. 23° C.

Demnach gefunden:	Berechnet für $C_7N_4H_5SO_3K$:
C : 31,97 %;	C : 31,82 %;
H : 2,18 %;	H : 1,89 %;
N : 20,94 %;	N : 21,21 %;
S : 12,17 %;	S : 12,12 %;
K : 14,91 %.	K : 14,77 %.

Durch Salzsäure scheint nur sehr langsam eine Zersetzung des Salzes herbeigeführt zu werden; die freie Säure ist daher nicht untersucht worden.

4-Phenyl-3-oxytetrazol:



Der nach der obigen Beschreibung bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltene Alkohol-Auszug enthält aber, besonders wenn die mit Permanganat übersättigte Lösung einige Zeit stehen blieb, ein zweites Kaliumsalz, das aber in Alkohol so leicht

löslich ist, dass es erst beim völligen Eindampfen des von den Krystallen des 4-Phenyltetrazol-3-sulfonsauren Kalium abgesaugten Filtrats in festem Zustande erhalten wurde. Umkrystallisiert wurde dies Kaliumsalz aus Alkohol und Aether.

0,2143 gr Substanz gaben 0,0918 gr K_2SO_4.

Die Analyse wurde ausgeführt, indem die in einem Prozellantiegel abgewogene Substanz mit Schwefelsäure versetzt und dann vorsichtig abgeraucht wurde.

Nach obiger Analyse gef.:	Berechnet f. $C_7H_5N_4OK$:
K : 19,20 %.	K : 19,50 %.

Die zugehörige Säure, 4-Phenyl-3-oxytetrazol wurde durch Fällen der alkoholischen oder wässrigen Lösung mittels Mineralsäuren erhalten. Aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wurde sie in feinen sich verfilzenden Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt zu 185—186° gefunden wurde. Die Nitroprussidprobe zeigte keinen Schwefel an.

0,1837 gr Subst. gab. 0,3470 gr CO_2 u. 0,0670 gr H_2O.
0,1250 „ „ „ bei 757½ mm B. u. 24° C : 38,2 ccm N.

Demnach gefunden:	Berechnet für $C_7H_6N_4O$.
C : 51,51 %;	C : 51,85 %;
H : 4,05 %;	H : 3,70 %;
N : 34,15 %.	N : 34,56 %.

Derselbe Körper wurde erhalten, als das sulfonsaure Kaliumsalz der Spaltung mit rauchender Salzsäure unterworfen wurde. Der Rohrinhalt war eine Flüssigkeit, aus der derbe Nadeln auskrystallisiert waren. Ueber Asbest filtriert und aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildeten sie wieder Nadeln, die sich nicht verfilzten. Der Schmelzpunkt war 188°. Diese geringen Unterschiede gegen das bei der Oxydation des Mercaptans direkt erhaltenen Präparat dürften von einer grösseren Unreinheit des letzteren

herrühren. In Soda ist der Oxyverbindung sehr leicht löslich. In Wasser in der Siedhitze ziemlich schwer in Alkohol leicht löslich.

0,1249 gr Subst. gaben bei 22° und 759 mm B : 37,9 ccm N.

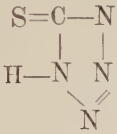
Gefunden:	Berechnet für $C_7H_6N_4O$:
N=34,33 %.	N=34,56 %.

Versuche, diesen Oxykörper zu der Verbindung $C_6H_5(CHN_4)$ zu reducieren, misslangen. Es wurde die Substanz in Tolnol gelöst mit Phosphorpentasulfid längere Zeit unter Rückfluss gekocht, doch nur das Ausgangsmaterial zurückerhalten. Ferner wurde das 4-Phenyl-3-oxytetrazol mit Phosphorpentasulfid ohne Lösungsmittel gemischt und auf 160° erwärmt. Es trat Zersetzung ein unter Bildung von Phenylsenföl. Auch die Zinkschraubdestillation führt zu einer zu weit gehenden Zersetzung.

Schliesslich wurde die Oxyverbindung mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und mit Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erwärmt. Es wurde nach dem Eindampfen des Rohrinhaltes ein fester Körper gewonnen (vielleicht das erwartete Chlorderivat), der aber bei Behandlung mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor keine Ausbeute an einem Reaktionsprodukte ergab, woran wohl hauptsächlich die ungenügende Quantität Schuld war. — Mir lagen im Ganzen nur c. 3,6 des Oxykörpers vor.

Um zu sehen, ob auch rückwärts aus dem zweiten Isomeren (B) das erste (A) erhalten werden konnte, wurde ersteres mit Säuren behandelt. Lösen in koncentrierter kalter Schwefelsäure sowie Kochen mit rauchender Salzsäure führen keine Veränderung

herbei. Wohl aber führt Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu einer neuen isomeren Verbindung:



C : (?)

Es findet nämlich eine plötzliche, heftige Reaktion statt, in guter Ausbeute scheidet sich ein Oel ab, welches aber sofort erstarrt. Es konnte aus Alkohol unkrystallisiert werden. Dasselbe Produkt konnte auch gewonnen werden, indem die Lösung der Verbindung B in Soda mit Kaliumnitrit versetzt und dann mit Salzsäure übersättigt wurde. Leider habe ich es verabsäumt zu konstatieren, ob hierbei die Ausbeute eine noch grössere ist, als bei der Behandlung mit Salpetersäure: bewirkt doch offenbar auch in letzterem Falle die entstehende salpetrige Säure die Umlagerung. — Das neue Produkt ist in Alkohol in der Siedhitze nur langsam löslich und krystallisiert beim Erkalten allmählich aber vollständig in Blättchen aus, die sich bei 145—148° zersetzen. Die gepulverten Krystalle sind in siedendem Wasser absolut unlöslich in Aether auch beim Erwärmen nur wenig.

0,1600 gr gaben bei 20°. u. 758½ mm B.: 43,9 ccm N.
0,1984 „ „ 0,3435 gr CO_2 u. 0,0620 gr H_2O.
0,2101 gr „ 0,2738 gr $BaSO_4$.

Demnach gefunden:	Berechnet für $C_7H_6N_4S$.
C: 47,51 %;	C: 47,19 %;
H: 3,52 %;	H: 3,37 %;
N: 31,33 %;	N: 31,33 %:
S: 17,90 %.	S: 17.98 %.

Da die Schmelzpunkte der drei Isomeren AB, und C innerhalb weniger Grade liegen, dürfte

hier eine vergleichende Zusammenstellung der Eigenschaften derselben am Platze sein.

Zunächst unterscheidet sich das 4-Phenyl-3-mercaptotetrazol sehr erheblich von den beiden anderen Verbindungen. (Löslichkeit in kalter Soda, in kaltem Alkohol, kaltem Aether und in siedendem Wasser.) Erhitzt man die drei Isomere neben einander, so zersetzt sich zuerst und zwar unter sehr heftigem Aufschäumen die Verbindung A (bei 142—145°). Die Verbindung C ist bei dieser Temperatur deutlich gesintert, zersetzt sich aber und zwar lange nicht so heftig bei 145—147°. Bei dieser Temperatur fängt B langsam an zu sintern und schmilzt unter allmäliger Zersetzung bei 148—150°. Verbindung A und C zeigen noch folgende Unterschiede. C ist in Alkohol und in Aether anscheinend etwas schwerer löslich wie A und scheidet sich daraus in Krystallen ab, die dem unbewaffneten Auge als Blättchen erscheinen, während A in schönen Nadeln sich abscheidet. Es gelang nicht durch Zusatz dieser Nadeln zur Lösung von C oder durch Zusatz der Blättchen zur Lösung von A die beiden Krystallformen in einander überzuführen. Ferner scheint sich die Umlagerung von C zu B glatter zu vollziehen wie die von A zu B. Bei den diesbezüglich gemachten Uhrglasversuchen wurde bei der Behandlung von C mit Soda oder Alkalien kein Senföl- oder Anilingeruch bemerkt, ebenso nach dem Uebersättigen mit Salzsäure kein Schwefelwasserstoffgeruch; auch die Ausbeute schien eine sehr gute zu sein, ferner gelang es nie den Körper C aus alkalischer Lösung durch Uebersättigen mit Säuren unverändert auszufällen, wie dies bei Verbindung A mehrfach vorkam.

Wie auf die alkoholische Lösung des Mercaptans wurde auch auf die in diesen Fällen warmen alko-

holischen Lösungen mit A und C alkoholisches mit Ammoniak übersättigtes Silbernitrat einwirken gelassen. Auch diesmal wurden die gut gewaschenen Rohprodukte nicht umkrystallisiert. Der aus Is. C gewonnene Körper zersetzte sich gegen 200°, der aus A erhaltene ein wenig höher. - Von dem aus A erhaltenen Präparat wurde folgende Analyse erhalten:

0,3427 gr Substanz gaben 0,1320 gr Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_5N_4SAg$:
Ag : 38,5 %.	Ag : 37,68 %.

Auf beide Produkte liess man in gleicher Weise, wie dies bei dem Silbersalz des Mercaptans geschehen, Jodmethyl einwirken. Die erhaltenen Körper waren mit dem Methylester des 4-Phenyl-3-mercaptotetrazol identisch. (Krystallform aus Aether und aus Alkohol, Schmelzpunkt (84—85°).) Die Bildung dieses Methylderivates aus C war nicht unerwartet, wohl aber die aus A, da dieser Körper den Verbindungen B und C ferner stehen sollte. Es wurde deshalb untersucht, ob schon das Silbersalz ein Salz des Mercaptans war. Da eine Zersetzung desselben mit Salzsäure und Ausziehen des dabei erhaltenen Rückstandes mit Alkohol nur geringe Ausbeute lieferte, so wurde dieselbe mittels Schwefelwasserstoff ausgeführt. Da in der Kälte auch hier die Abscheidung von Schwefelsilber nicht vollständig war, wurde eine etwas grössere Menge des Salzes in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff übersättigt und in verschlossener Flasche längere Zeit auf 60—70° erwärmt.

Nach dem Erkalten wurde filtriert. Sowohl durch Einengen des Filtrats, wie durch Ausziehen des Niederschlages mittels Alkohol wurden nicht unerhebliche Mengen des Mercaptans gewonnen, kenntlich am Schmelzpunkt und den Löslichkeitsverhältnissen.

Von der Verbindung A wurde dagegen keine Spur gefunden.

Ganz analog dem Mercaptan wurde auch die Verbindung A mit alkoholischem Natrium und Jodmethyl behandelt. Beim Verdunsten des ätherischen Auszuges wurde ein Gemisch erhalten, bestehend aus einem festen Körper und einem nicht in den festen Zustand überzuführenden Oele. Ersterer wurde als der Methylester des Mercaptans erkannt (Schmelzpunkt); da die Ausbeute an festem Material nur dann eine grosse war, wenn vor dem Zusatz des Jodmethyls erwärmt wurde, so scheint die Umlagerung wohl nur durch das alkoholische Natrium herbeigeführt zu sein.

Von dem Hauptprodukt, dem Oel, wurden folgende Analysen erhalten:

0,1733 gr Subst. gab. bei $750^1/_2$ mm B. u. 18^0 C : 28 ccm N.
0,2018 „ „ „ „ 753 „ „ „ $18^1/_2{}^0$ C : 34,00 „
0,1462 „ „ „ 0,2980 gr CO_2 u. 0,0750 gr H_2O.

Gefunden: C : 55,59 %; H : 5,70 %; N : 18,89 und 19,23 %.

Eine Formel konnte nicht aufgestellt werden, auf jeden Fall ist etwa die Hälfte des im Molekül enthaltenen Stickstoffs abgespalten.

Zum Schluss dieser Arbeit sei es mir vergönnt, den Herren Privatdocent Dr. M. Freund und Dr. G. Pulvermacher für die Anregung und Förderung dieser Untersuchung meinen besten Dank auszusprechen. — Endlich ist es mir eine angenehme Pflicht, den Leiter des Instituts Herrn Professor Emil Fischer für das Interesse, welches er dieser Arbeit entgegenbrachte, auch an dieser Stelle zu danken.

Thesen.

I.

Die Isodiazoverbindungen sind den Diazoverbindungen struktur-, nicht stereo-isomer.

II.

Die Konstitution des Acetessigesters ist durch die Alkohol-, nicht durch die Keton-Formel auszudrücken.

III.

Das vorwiegende Vorkommen optisch aktiver Substanzen in Organismen nötigt nicht zur Annahme besonderer, nur im Organismus möglicher Reaktionen.

Vita.

Natus sum, Johannes Hempel, Stralsundensis, die XI mensis septembris a. h. s. LXIII patre Bennone matre Herminia e gente Schmidt, quos mihi puero mors iam eripuit. Fidei addictus sum evangelicae.

Litterarum primordiis variorum scholis oppidorum imbutus, inter discipulos scholae Berolinensis, quae „Luisenstädtisches Realgymnasium“ vocatur receptus ibique vere a. h. s. LXXXIIII maturitatis testimonium adeptus sum.

Primum civibus universitatis Heidelbergensis academicis adscriptus, deinde post semestre Berolini studiis chemicis, mathematicis, mineralogicis, physicis me dedi.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Heidelbergae: Quincke, Bunsen.

Berolini: Dilthey, Zeller, Paulsen, de Treitschke, Fuchs, Netto, Hettner, Klein, Rammelsberg, Hofmann(†), E. Fischer, Gabriel, Friedheim.

Exercitationibus interfui in laboratoriis chemicis virorum praeclarissimorum Rammelsberg , Hofmann(†), E. Fischer, physicis experimentis in laboratorio doctissimi professoris Kundt(†) me dedi.

Quibus omnibus viris gratiam habeo semperque habebo quam maximam.